MgO 表面上の Au_n 微粒子に対する第一原理計算

呉 東和*・宮崎 剛・大野隆央

物質・材料研究機構 計算材料科学研究センター ☎ 305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

(2005 年 6 月 10 日受理)

First-principle Study of Au_n Small Particles on MgO(001)

D.-H. OH*, Tsuyoshi MIYAZAKI and Takahisa OHNO

Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047

(Received June 10, 2005)

Motivated by recent impressive works on high catalytic reactivities of nano-scaled gold particles on oxides, we have investigated the atomic and electronic structures of gold nano-particles adsorbed on MgO(001) by first-principles calculations based on the density functional theory. We show the energetics of various adsorbed structures of Au_n ($n=1\sim 4$ and 8) on MgO(001) with or without oxygen vacancies and discuss the effect of vacancy on the stability of nano-particles on the surface.

1. は じ め に

「ナノスケールに制御された人工物質が新規な現象を示す」というフレーズは最近あらゆる場所で耳にする言葉だが、ナノサイズの金微粒子による高い触媒活性というのは正にこのフレーズを具現化する現象で大変興味深い。固体の金、金表面が非常に安定で様々な化学反応に対して活性が低いことは長い間良く知られてきた。しかし、酸化チタン表面上に担持された半球型のナノメータサイズの Au 微粒子は 200 K 以下という低温でも CO の酸化反応に関して触媒活性が高い、という驚くべき事実が 1980 年代に春田らによって発見された^{1, 2)}。その後、この発見は多くの研究者の興味を引き起こし、数多くの実験、理論の研究がこの系に対してなされてきた^{3~5)}。最近では、同じ反応に関して、Mo(112) 上の薄膜 (おそらく 1 層) の酸化チタンの上に 4/3 層蒸着させた Au の薄膜が 1 層蒸着させたものよりも反応性がかなり高いことが示され⁶⁾、注目を集めている。我々も、これらの劇的な現象に魅せられてこの系の理論研究を始めた。特に、次に示す Heiz らによって報告されている実験^{7, 8)}

は、我々のような第一原理計算を用いて理論研究を行うようとしている研究者にとって、計算対象となる系のサイズが小さい、構造が想像しやすいという面からも興味深い。

この実験では、まず Au_n 微小クラスターをそのサイズ (決められた n) によって選別し、それを Mo(100) 上の薄膜 MgO(100) 表面上に吸着させる。その際、表面上に酸素欠陥をある程度 (約 1 % ML) 含む表面とほとんど含まない清浄な表面を準備しておき、CO の酸化反応の反応率を調べている。その結果、酸素欠陥を含まない表面上では小さな反応率を示すこと、酸素欠陥を含む表面上でも $n=1\sim 7$ までは反応率が小さいが、 $n=8$ で反応率が劇的に増大し、それよりも大きな $n(<20)$ では大きな反応率を示すことが報告されている。触媒活性の本質を理解するのに有用な情報を数多く含んでいると考えられるこの実験結果のために、いくつかの理論研究がこの系に対してすでに行われている⁹⁾。しかし、触媒反応のシミュレーションを始めるには触媒の構造を明らかにすることがまず必要であるが、比較的構造が想像しやすいこの系に対しても現在までにわかっていることは限られている。Heiz らは、小さな運動エネルギーで蒸着される Au_n 微小粒子は MgO 表面に弱く吸着し、分裂や凝集することはないと主張しているが¹⁰⁾、これを直接示す実験事実は我々が知る限り見つかっていない。

E-mail: MIYAZAKI.Tsuyoshi@nims.go.jp

* 現所属 Center for Atomic Wires and Layers, Yonsei University Shinchon 134, Seodaemon, Seoul 120-749, Republic of Korea

一方、MgO 表面上の Au_n の構造に関しては、理論計算の結果もまだ十分揃っていない。特に、酸素欠陥の影響を考慮した計算例は数少ない。酸素欠陥の重要な効果として、吸着微粒子を固定すること、吸着微粒子に電荷が移動すること^{8, 11)}などが提案されているが、それを支持する十分な計算結果も得られていない。この系に関しては、まだ基礎的なデータを集めることが重要であると我々は考えている。最近、我々はこの系に対する詳細な第一原理計算を行い、いくつか有用な情報を得ることに成功した。ここに紹介させていただきたい。

2. 計 算 方 法

我々が本研究で用いている計算方法は、密度汎関数法にもとづいたもので、交換相関項には、局所密度近似(Local Density Approximation: LDA) や一般化された局所勾配密度近似 (Generalized Gradient Approximation: GGA) と呼ばれるものを用いている。今回紹介する計算結果はすべて GGA を用いた計算結果であるが、GGA の中でも PBE¹²⁾ と呼ばれる関数形を用いている。また、周期境界条件、擬ポテンシャル法を用いて、電子の一電子波動関数は平面波展開によって表されている。計算には、第一原理分子動力学法プログラム STATE を用いている¹³⁾。MgO(001) は MgO 3 層で表し、最下層の原子は固定している。表面に平行な方向は、 $n=1\sim4$ の場合は、 $p(3\times3)$ のユニットセルを用い、 $n=8$ の場合は $p(5\times5)$ のものを用いている。系は全体で中性で、Au 微粒子を吸着する前には酸素欠陥に大体 2 個の電子が存在する。

3. 計 算 結 果

3.1 単原子吸着の場合

Au 単原子吸着の場合から始める。Fig. 1 に清浄表面上の Au 単原子吸着の吸着エネルギー (吸着することによるエネルギーの得) を示す。清浄表面上では酸素の直

Fig. 1. Potential energy surface of a single gold atom adsorbed on clean MgO(001) surface (without oxygen vacancies).

上位置が最安定な吸着位置で、吸着エネルギーは 0.97 eV である。一方、酸素欠陥を含む表面上では酸素欠陥上に Au 原子は強く束縛されて、吸着エネルギーは 2.94 eV である。清浄表面上では隣のサイトに移る際のエネルギー障壁は 0.27 eV とかなり小さく、清浄表面上に吸着した Au 原子はほとんど自由に動き回れることがわかる。一方、酸素欠陥の周りには吸着エネルギーの大きい領域が広く存在し、結合した Au 原子がその吸着位置から抜け出るためには 2 eV 程度のエネルギーが少なくとも必要で、これはほとんど不可能であることがわかる。

単原子吸着の場合の最安定吸着構造は、我々の計算以外にも多くの計算結果の報告がある。計算方法としては、我々の計算方法と同じ周期境界条件を用いているもの^{14, 15)}、量子化学計算で良く使われるクラスター計算によるもの^{16, 17)}などがある。どの報告を見ても、清浄表面上では酸素上に吸着するのが最安定^{14~17)}であり、酸素欠陥表面上では吸着エネルギーが非常に大きくなる¹⁴⁾ことは共通である。ただし、計算方法によって定量的な違いがあることは認識しておく必要がありそうである。例えば、同じ GGA を用いた計算でも、交換相関項に異なる関数系を使うと吸着エネルギーが約 0.3 eV 違うという報告がある^{15, 17)}。

3.2 Au_2 吸着の場合

Au 原子が MgO の表面酸素欠陥上に非常に強く結合するという事は、我々の結果でも他の計算結果でも明らかであるが、2 番目に来た Au 原子に対しても表面酸素欠陥位置が安定な位置かどうか、というのは自明な問題ではない。単原子が吸着しただけで、その位置が不活性になることは十分考えられる。実際に、Pt 吸着の場合には酸素欠陥に 2 原子分子が分子として吸着するのはエネルギー的に不安定であるという計算結果が報告されている¹⁸⁾。また、 Au_2 分子が分子として吸着する構造が安定であったとしても、 Au_2 分子がどの程度 MgO 清浄表面上もしくは酸素欠陥上に存在しているかは、分子としての吸着状態が解離吸着に比べてどの程度安定か、さらに解離や再結合の際のエネルギー障壁の大きさ等によって大きく変わる。 Au_2 が分子として拡散する可能性も考慮する必要があるかもしれない。今は Au 微粒子が吸着する場合を主に考慮しているので、通常の熱による解離、拡散に加えて、吸着や再結合の際に得られるエネルギーの大きさとこれらのエネルギーの比較が重要である。

我々の計算結果から得られた最安定吸着構造は、清浄表面上では酸素原子の上に Au_2 が直立した構造である。これは文献 15) と同じ構造であり、Au 間の距離は気相での Au_2 分子のものとほとんど同じである。清浄表面

上では, Au_2 の吸着エネルギーは 1.51 eV である。単原子吸着の場合よりも吸着エネルギーをさらに 0.54 eV も稼ぐということは, 上の Au 原子が直接の相互作用がないことを考えると少し不思議である。しかし, このことは電荷密度の変化 (Fig. 2) を調べてみるにより下地のイオンの影響による分極の効果であることがわかる。

一方, 酸素欠陥表面上の Au_2 の最安定吸着構造は, 1つの Au が酸素欠陥の上に吸着し, もう一方が隣の Mg の上に吸着した構造であり (Fig. 3 (a)), 吸着エネルギーは 3.60 eV である。酸素欠陥上に直立した構造も 0.13 eV 不安定なだけである。最安定の吸着構造は, Au 原子が酸素欠陥に吸着し, もう 1つの Au 原子が清浄表面上に吸着するよりも, 2.01 eV 得である。この結果は, Au_2 分子が酸素欠陥を含む MgO 表面に吸着する場合, Au_2 が酸素欠陥に分子として吸着する構造が安定であること

Fig. 2. Isosurface of the differential charge density Au_2/MgO of Au_2 on clean $\text{MgO}(001)$, calculated by $\rho(\text{Au}_2\text{-MgO}(001)) - \rho(\text{isolated Au}_2) - \rho(\text{MgO}(001))$. Dark and gray part show the increase and decrease of the electron density, respectively.

Fig. 3. Top (upper, along (001)) and side (lower, along (010)) view of the adsorbed structures of Au_n ($n=2$ (a), 3 (b) and 4 (c)) on $\text{MgO}(001)$ with an oxygen vacancy (FC).

を示す。ただし, 清浄表面上でも Au_2 が分子のまま吸着する構造は, 解離吸着するよりも 1.90 eV 安定で, 清浄表面上でも Au_2 分子はかなり安定である。一方, 清浄表面上で隣り合う 2つの酸素原子の上に Au_2 が表面に平行に吸着した構造のエネルギーを計算すると, 上記の最安定吸着構造に比べて 0.89 eV エネルギーが高いこと, またこの吸着構造はエネルギー障壁なしに最安定の直立構造になることがわかった。このことから, 1つの酸素の上に直立した Au_2 分子が隣の酸素に移動する際のエネルギー障壁は最大でも 0.89 eV であり, これは, 清浄表面上での Au_2 分子の吸着エネルギーや清浄表面上で 2つの Au 原子が Au_2 分子となることによるエネルギーの得に比べて十分小さい。したがって, 清浄表面上に吸着された, もしくは結合して作られた Au_2 分子はある程度の距離を動くことが予想される。

3.3 Au_3 , Au_4 吸着の場合

Au_2 微粒子が, 清浄表面上でも酸素欠陥を含む表面上でも分子として吸着する状態がエネルギー的にかなり安定なことがわかった。それでは, Au_3 微粒子の吸着構造でも同様のことが実現しているのだろうか? 我々の計算は, Au_2 吸着の時とは異なった結果を導く。

清浄表面上の吸着最安定構造は, 端の 2つの Au 原子が酸素原子と結合し, 真ん中の Au 原子は表面から離れ, Mg 原子の上にあるという吸着構造である。この最安定構造に対する吸着エネルギーは 1.68 eV であるが, この構造に対して 0.1~0.3 eV しか不安定でない吸着構造が他に 4つ得られている。これらの吸着構造は基本的に 2つのグループに分けられる。一方のグループは最安定吸着構造を含む 4つで, Au_3 の端の 2つの Au 原子が酸素と結合するように表面近くに存在し, 残り 1つが表面から離れている構造である。2つの酸素原子の組み合わせが異なることによって, 4通り存在する。気相の Au_3 分子の最安定構造は鈍角を含む三角形であるがその角度の変化に対してエネルギーは大きく変わらない。このために, これらの吸着構造のエネルギーがほとんど変わらないと考えられる。残りの 1つの構造は, 2つの Au 原子が 1つの酸素上に表面にほとんど垂直に立ち, 残りの 1つの原子は表面から少し離れて隣接する酸素原子の方を向いた構造である。これは, Au と酸素の結合の数が 1つ少ないが, Au_2 分子の直立吸着構造と同様に分極の影響で安定化されていると考えられる。清浄表面上で異なった吸着酸素位置に対しても Au_3 の吸着エネルギーがほとんど変化しないことより, 吸着 Au_3 粒子が清浄表面上で Au_3 粒子として拡散するためのエネルギー障壁は小さいことが期待される。ただし, 吸着 Au_3 粒子が解離して, Au_2 と Au 単原子として吸着する際のエネル

ギーの損も 0.52 eV という小さな値であり、解離吸着する割合もかなり高いと思われる。

一方、酸素欠陥表面上では、Au₃ 安定吸着構造は 1 つの Au 原子が酸素欠陥に強く結合し、残りの 2 個の Au 原子が酸素欠陥から最近接の 4 つの Mg 原子の中で 2 つの位置を占めたものになる (Fig. 3 (b))。ちょうど、Au₂ 吸着構造からさらに 1 つ Au を Mg の上に置いたような構造となっている。吸着エネルギーは、3.99 eV である。酸素欠陥に吸着された Au₃ 微粒子が解離し、1 つの Au 原子が清浄表面の酸素上に吸着したとすると、0.75 eV のエネルギーの損がある。酸素欠陥上の Au₃ は、清浄表面上よりも解離に対して約 0.2 eV 安定である。酸素欠陥上では解離に対するエネルギー障壁も大きいと思われる。しかし、吸着エネルギーが大きいことを考慮すると、酸素欠陥上に吸着した Au₃ も解離する確率がある程度あるかもしれない。しかし、このことは酸素欠陥で n が 3 以上の Au _{n} 粒子が存在しにくい、ということの意味しない。Au₄ 微粒子を吸着した構造 (Fig. 3 (c)) を計算すると、この構造はかなり安定で、分裂するのに必要なエネルギーは、酸素欠陥表面上で 1.64 eV である。これらの結果と、清浄表面上で小さな Au _{n} 微粒子が動きやすいことを考えると、酸素欠陥上により大きな微粒子が安定して形成されることが我々の計算結果から示唆される。今までに得られた結果をまとめると、Fig. 4 のようになる。

3.4 Au₈ 吸着の場合

さらに大きな Au 微粒子が吸着する場合として、 $n=8$ の Au₈ が吸着する場合を考える。最初に紹介したように、 $n=8$ というのは、触媒活性を持つ最小サイズの微粒子であると報告されている。前節までは、Au _{n} の最安

Fig. 4. Schematic view showing the energetics of Au _{n} ($n = 1 \sim 4$) on MgO(001) with or without an oxygen vacancy (FC). E_a shows the adsorption energy, while E_b is the binding energy of Au _{n} on MgO(001). Horizontal arrows mean that Au atom or Au _{n} are mobile on the clean surface.

定構造を見つけるのに、各 Au 原子の吸着可能サイトを考慮した初期原子位置を数多く準備して構造最適化を行った。しかし、 $n=8$ に対する吸着構造に対しては、最初に気相での安定構造を求めて、それが MgO 表面上に吸着することを考える。

気相での Au₈ 微粒子の最安定構造というのは、多くの研究、議論がなされてきた。まず、Häkkinen らによって Au₈ 微粒子の安定構造が理論的に調べられている¹⁹⁾。彼らは、Au _{n} 微粒子の安定構造は n が小さい時は平面的な構造をとるが、中性微粒子の場合は $n=8$ で 3 次元の構造が安定になると報告している。しかし、最近の GGA に基づく第一原理計算の結果と、実験結果の比較から Au _{n} 微粒子 (Au _{n} ⁻, Au _{n}) は、かなり大きい n まで平面構造の方が安定であると報告されている^{20~22)}。我々の計算結果でも 3 次元構造よりも平面構造の方が 0.5 eV 程度安定である²³⁾。

我々は、Au₈ の平面構造と 2 つの 3 次元構造を清浄表面上と酸素欠陥表面上に吸着させた構造を求めた。2 つの 3 次元構造は、文献 19) で中性 Au₈ と陰イオン Au₈⁻ の最安定構造であるが、我々の中性微粒子に対する計算結果ではこの 2 つの構造の安定性はほとんど同じで、結合エネルギーが一原子あたり 1.95 eV である。一方、平面構造の Au₈ 微粒子の結合エネルギーは一原子あたり 2.01 eV である。これらの値は Au₃ 微粒子に対するものよりも 0.8 eV 程度大きい。平面構造 Au₈ 微粒子を清浄表面上、酸素欠陥表面上に吸着させた時に得られた構造を Fig. 5 に示す。両者とも、平面構造からは変形した構造となっているが、歪み方が大きく異なっている。清浄

Fig. 5. Top (upper, along (001)) and side (lower, along (110)) views of the adsorbed structures of Au₈ on (a) clean MgO(001) and (b) FC-MgO(001) surfaces.

表面上では、2つのAu原子が2つの酸素原子と結合してかなり表面に近づいているが、その2つのAu原子に吸着しているAu原子は表面から離れている。吸着エネルギーは1.45 eVである。Au₈の歪みの効果を計算すると0.50 eVとなるので、この吸着エネルギーは、2つのAu原子の酸素との結合とこの歪みによるエネルギーの損で大体説明できる。Au₈微粒子が分裂しないとすると、吸着エネルギーは n の増加に比べて大きく増えてないので、 n が小さな微粒子に比べて重いAu₈微粒子は動きにくいことがわかる。

一方、酸素欠陥上ではAu₈の端の1つのAu原子が酸素欠陥に強く束縛された構造になっている。他のAu原子はそれよりも高い位置で表面にほとんど平行になっている。吸着エネルギーは、4.00 eVである。酸素欠陥に強く結合したAu原子とそれに近い2つのAu原子との距離は2.76, 2.79 Åであり、気相構造での距離2.62 Åに比べて長くなっていて、構造から見ると酸素欠陥に強く束縛されているAu原子とそれ以外の部分が解離しそうである。気相のAu₈をAu₇とAu単原子に分裂させる時のエネルギーの損は約2.9 eVであり(MgO上でも約2.4 eV)、Au₂を分解する際の値に比べれば0.7 eV程度も大きい、この値は酸素欠陥での吸着エネルギーよりは小さいので、酸素欠陥に強く結合したAu原子と残りのAu₇の結合が大変弱くなっていけば、分裂することも考えられるかもしれない。しかし、図の吸着構造に変形するのに必要なエネルギーを計算すると0.46 eVしかなくAu₈の結合はまだ十分に強いと考えられる。また、下地のMgO表面に散逸するエネルギーも考慮すべきである。以上から、吸着によって得られるエネルギーがこの結合を切るのに集中することは考えにくく、分裂はほとんど起こらないというのが我々の予測である。一方、平面Au₈の吸着構造として、内側の正方形を構成するAu原子の1つを酸素欠陥に強く吸着させる構造も準安定構造として見つかった。この構造は0.26 eVしか不安定でなく、吸着によるエネルギーが十分散逸した後もある確率で存在するだろう。また、O₂分子やCO分子を吸着することによってこの2つの吸着構造の安定性が逆転することは十分考えられる。

さらに、気相構造としては不安定な3次元構造を吸着させた構造も最安定吸着構造に比べ、0.27 eVしか不安定でないことがわかった。気相で安定な平面Au₈をMgO表面に吸着させた時には、この構造が実現されることは考えにくい、小さなAu_n粒子が酸素欠陥に集まって形成されるAu₈の吸着構造としては、この3次元的な構造が実現する可能性は十分高いといえる²⁴⁾。

前節までに紹介した我々の計算結果は、酸素欠陥を含

むMgO表面に小さなAu_n粒子を吸着させた場合は、酸素欠陥の周りでより大きな粒子を構成するということを示唆する。これは、最初に紹介した“ n が8以上のAu_n微粒子を吸着させた系の触媒活性はそれよりも小さな n のAu_n微粒子を吸着させた系の触媒活性よりもずっと大きい”という実験事実と一見矛盾するように思われるが、上で示したように凝集して構成されるAu_n構造と気相のAu_nを吸着させた構造が違う可能性は高く、この両者の構造の触媒活性の違いが研究対象として将来重要になるかもしれない。

4. まとめと今後の課題

酸素欠陥を含むMgO(001)表面上のAu_n微粒子の吸着構造に対するGGAに基づく第一原理計算の結果として以下のことがわかった。

- 1) 清浄表面上のAu原子はほとんど自由に動き回れる。一方、酸素欠陥に吸着されたAu原子は強く吸着し、他のサイトに移ることはほとんどない。
- 2) 酸素欠陥表面でのAu_n微粒子の吸着エネルギーは清浄表面に比べて大きい。また、酸素欠陥に吸着されたAu_n微粒子は解離吸着に対してエネルギー的に不利である。
- 3) Au₂が吸着する場合は、清浄表面上でも酸素欠陥を含む表面上でもかなり安定な構造で、Au₂が分裂することは考えにくい。また、清浄表面上では、Au₂が分子としてある程度動く。
- 4) Au₃吸着の場合は、Au₂とAu単原子に解離して吸着する可能性が十分考えられる。特に清浄表面上では分裂に必要なエネルギーが小さく、その傾向が強そうだということがわかる。また、清浄表面上ではAu₃が粒子として動くことも可能である。しかし、Au₄粒子を吸着した構造は再び安定で、分裂はほとんど起こらない。
- 5) もう少し大きなAu₈微粒子が吸着する場合は、分裂は起こりにくい。しかし、AuとMgO表面の相互作用のために、吸着構造は気相の安定構造である平面構造からは変形した構造となる。清浄表面上と酸素欠陥上ではこの歪み方が大きく違う。また、気相構造で準安定な3次元構造のAu₈粒子を吸着させた構造もかなり安定である。
- 6) 吸着エネルギーは n が増加しても大きく変化しないので、大きなAu_n粒子ほど動きにくいと考えられる。

以上の計算結果から推測すると、まず小さなAu微粒子を吸着させる場合にはAuが酸素欠陥に集まってより大きな微粒子を作ることが考えられる。しかし、このよ

うに成長した MgO 上の Au_n 微粒子は、気相 Au_n 微粒子を吸着させた構造とは大きく違う可能性が高い。ある程度大きな Au_n 微粒子を吸着させた場合は、Au 間の結合エネルギーが大きいために、分裂することは起こりにくく、気相微粒子の構造に依存した吸着構造をとることが考えられる。ただし、孤立 Au_n 微粒子は n が 14 程度まで平面的な構造を取るように思われているが²⁰⁾、吸着することによって構造は変化し平面構造を保つ訳ではない。

上記はあくまでも推測であって、実際の表面上の Au_n 微粒子の吸着現象、成長過程を議論するには、まだ不十分であることを認めざるを得ない。しかし、MgO 表面上の Au_n 微粒子に対する基礎的なデータがある程度提供できたのではないかと考えている。この系に対して、今後新たな実験結果が数多く出てくることが期待されるが、その際の解析や、理論計算に対して本研究で得られた基礎的なデータが有用な情報を与えることを望んでいる。

また一方で、理論的な手法のさらなる発展が必要であることもわかった。今回我々は、 Au_3 までの吸着状態の計算に対しては数多くの初期原子位置を考慮して構造最適化を行ったが、これより大きい n に対する安定構造を求めるには、考慮しなければならない初期原子位置の組み合わせが膨大になるために大変困難な問題である。例えば、ここに示した Au_8 の吸着構造は準安定構造でしかない可能性は否定できない。多くの局所安定構造から最安定構造を見つける方法は最近第一原理分子動力学を用いた研究にも使われ始めている^{25~27)}。この系の理論研究には必要な手法であろう。また、触媒活性を明らかにするためには、信頼性の高い構造に対して触媒反応の反応経路の探索、反応に対するエネルギー障壁の計算を行うことが必要である。これに対してもいくつかの理論手法がすでに開発されていて^{27, 28)}我々も適用を開始している。定量的な議論には、密度汎関数法で使われる GGA や LDA の精度が問題になるかもしれないが、相対的な反応性の大小を明らかにすることは十分可能であると期待される。また、微粒子のサイズが今回のものよりも大きなものを扱う場合や、ステップなどの影響を考慮する場合には、かなり大規模な系に対する第一原理計算が必要になってくる。これに関しては、オーダー N 法第一原理計算が準備されていて現実の系に適用可能となってきた²⁹⁾。ナノスケール金微粒子の触媒活性という非常にエキサイティングかつ難解な問題に対して、理論計算が示す役割がこれから増えて、実験家との協力により新たな局面が展開されることを望んでいる。

本研究は、科学技術振興機構 ACT-JST の支援を受け

ている。図のいくつかは Xcrysden³⁰⁾により描かれた。

文 献

- 1) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi and S. Iijima: *J. Catal.* **115**, 301 (1989).
- 2) M. Haruta: *CATTECH* **6**, 102 (2002).
- 3) M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman: *Science* **281**, 1647 (1998).
- 4) L.M. Molina and B. Hammer: *Phys. Rev. Lett.* **90**, 206102 (2003).
- 5) N. Lopez and J.K. Nørskov: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11262 (2002).
- 6) M.S. Chen and D.W. Goodman: *Science* **306**, 252 (2004).
- 7) U. Heiz and W.-D. Schneider: *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, R 85 (2000).
- 8) A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider and H. Häkkinen: *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).
- 9) H. Häkkinen, S. Abbet, A. Sanchez, U. Heiz and U. Landman: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 1297 (2003).
- 10) 彼らは、 Au_n 微小クラスターを蒸着させる際のエネルギーが小さい (1 原子あたりの運動エネルギーが 0.2 eV 以下) こと、蒸着量が少ない (約 0.4 % ML) こと、蒸着させる際の基盤表面の温度が低い (90 K) こと、“1 原子あたりの” 吸着エネルギーが Au_n の 1 原子あたりの結合エネルギーよりも小さいという計算結果等から推測している。
- 11) B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landman, A-S. Worz, J-M Antonietti, S. Abbet, K. Judai and U. Heiz: *Science* **307**, 403 (2005).
- 12) J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof: *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865 (1996).
- 13) Simulation Tool for Atom TEchnology (STATE), Research Institute for Computational Sciences (RICS), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) (2002).
- 14) Z. Yang, R. Wu, Q. Zhang and D.W. Goodman: *Phys. Rev. B* **65**, 155407 (2002).
- 15) L.M. Molina and B. Hammer: *Phys. Rev. B* **69**, 155424 (2004).
- 16) I. Yudanov, G. Pacchioni, K. Neyman and N. Rösch: *J. Phys. Chem. B* **101**, 2786 (1997).
- 17) K.M. Neyman, C. Inntam, V.A. Nasluzov, R. Kosarev and N. Rösch: *Appl. Phys. A* **78**, 823 (2004).
- 18) A. Bogicevic and D.R. Jennison: *Surf. Sci.* **437**, L 741 (1999).
- 19) H. Häkkinen and U. Landman: *Phys. Rev. B* **62**, R 2287 (2000).
- 20) L. Xiao and L. Wang: *Chem. Phys. Lett.* **392**, 452 (2004).
- 21) F. Furche, R. Ahlrichs, P. Weis, C. Jacob, S. Gilb, T. Bierweiler and M.M. Kappes: *J. Chem. Phys.* **117**, 6982 (2002).
- 22) 陽イオン微粒子 Au_8^+ は、GGA を用いた計算では平面構造が最安定だが、3 次元構造の方が実験結果と一致が良いという報告がある。(S. Gilb, P. Weid, F. Furche, R. Ahlrichs and M.M. Kappes: *J. Chem. Phys.* **116**, 4094 (2002))

- 23) Häkkinen らも最近の論文で平面構造の方が安定であるという報告をしていること、実験結果との一致がよいことから Au_8 クラスタは平面構造の方が安定である、ということで決着がついたと我々は思っていた。しかし、さらに最近、GGA よりも信頼性の高い量子化学の手法を用いた計算で Au_8 は3次元構造の方が安定であるという報告がなされた。(R.M. Olson, S. Varganov, M.S. Gordon, H. Metiu, S. Chretien, P. Piechuch, K Kowalski, S.A. Kucharski and M. Musial: J. Am. Chem. Soc. **127**, 1049 (2005)) 気相の Au_n クラスタの安定構造自体、まだ決着を見ていない、というのが現状と言えるのかもしれない。
- 24) 文献 11) では、酸素欠陥上に吸着した3次元構造の Au_8 に O_2 分子と CO 分子を吸着させた時に CO の結合が弱まるという計算結果、そしてこの計算値が赤外線分光の実験結果と一致がよいことが報告されている。平面構造の Au_8 に対しては報告がない。
- 25) F.C. Chuang, C.V. Ciobanu, C. Predescu, C.Z. Wang and K.M. Ho: Surf. Sci. **578**, 183 (2005).
- 26) Y. Ge and J.D. Head: J. Phys. Chem. B **106**, 6997 (2002).
- 27) M. Iannuzzi, A. Laio and M. Parrinello: Phys. Rev. Lett. **90**, 238302 (2003).
- 28) G. Henkelman and H. Jónsson: J. Chem. Phys. **111**, 7010 (1999).
- 29) T. Miyazaki, D.R. Bowler, R. Choudhury and M.J. Gillan: J. Chem. Phys. **121**, 6186 (2004).
- 30) A. Kokalj: J. Mol. Graphics Modelling **17**, 176 (1999); A. Kokalj and M. Causa: Proc. of High Performance Graphics Systems and Applications European Workshop, Bologna, Italy (2000) p. 51.